

| | | |
|--|----|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 65/20, 65/10, B01J 21/16 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/12992 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. März 1999 (18.03.99) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05331 | | (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) Internationales Anmelddatum: 21. August 1998 (21.08.98) | | |
| (30) Prioritätsdaten: 197 38 863.9 5. September 1997 (05.09.97) DE 198 01 419.8 16. Januar 1998 (16.01.98) DE | | |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | |
| (72) Erfinder; und | | Veröffentlicht |
| (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ELLER, Karsten [DE/DE]; Bayernstrasse 45, D-67061 Ludwigshafen (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstrasse 10, D-67549 Worms (DE). BECKER, Rainer [DE/DE]; Im Hase-neck 22, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HÖHN, Arthur [DE/DE]; Oberer Waldweg 17, D-67281 Kirchheim (DE). RÜTTER, Heinz [DE/DE]; Am Bildstock 15, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE). | | <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | |

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR PRODUCING POLYTETRAHYDROFURAN

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYTETRAHYDROFURAN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing polytetrahydrofuran, polytetrahydrofuran copolymers, diesters or monoesters of these polymers by polymerising tetrahydrofuran in the presence of at least one telogen and/or comonomer on a heterogeneous catalyst. The invention is characterised in that the catalyst used is hectorite.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem heterogenen Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Hectorit verwendet wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|---|-----------|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasiliens | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | | | PT | Portugal | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | | | | |

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymern, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines 10 Telogens und/oder Comonomers an einem Hectorit als Polymerisationskatalysator.

Polytetrahydrofuran ("PTHF"), auch Polyoxybutylenglykol genannt, ist in der Kunststoff- und Kunstoffindustrie ein vielseitiges 15 Zwischenprodukt und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren, zu deren Herstellung es als Diolkomponente eingesetzt wird. Daneben ist es wie auch manche seiner Derivate in vielen Anwendungsfällen ein wertvoller Hilfsstoff, so zum Beispiel als Dispergiermittel oder etwa 20 beim Entfärbeln ("Deinken") von Altpapier.

PTHF wird technisch vorteilhafterweise hergestellt durch Polymerisation von Tetrahydrofuran an geeigneten Katalysatoren in Gegenwart von Reagentien, deren Zugabe die Steuerung der Kettenlänge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts auf den gewünschten Wert ermöglicht (Kettenabbruchreagentien oder "Telogene"). Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an ein Ende oder 30 beide Enden der Polymerkette eingeführt werden. So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHFs hergestellt werden.

35 Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette des PTHFs eingebaut, haben also nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern auch die eines Comonomers und können daher mit gleicher Berechtigung als Telogen oder als Comonomer bezeichnet werden.
40 Beispiele für solche Comonomere sind Telogene mit zwei Hydroxylgruppen wie Dialkohole. Beispiele für solche Dialkohole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF. Weiterhin sind als Comonomere 1,2-Alkylenoxide, wie zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid, 45 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere, mit Ausnahme von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF, führt zur Herstellung

von Tetrahydrofuran-Copolymeren. Auf diese Weise kann das PTHF chemisch modifiziert werden. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung des Telogens 2-Butin-1,4-diol, dessen Zugabe zum Vorhandensein eines Anteils an C≡C-Dreifachbindungen in den Polymerketten des PTHF's führt. Derartig modifiziertes PTHF kann durch die Reaktivität dieser Dreifachbindungen an diesen Stellen chemisch weiter veredelt werden, zum Beispiel durch Hydrierung der Dreifach- zu Doppelbindungen, durch anschließende Anpolymerisation anderer Monomere ("Propfen") zur Einstellung der Eigenschaften des Polymers, Vernetzung zur Bildung von Polymeren mit vergleichsweise starrer Struktur, oder andere gängige Maßnahmen der Polymerchemie. Die komplette Hydrierung der vorhandenen Dreifachbindungen ist ebenfalls möglich und führt im allgemeinen zu PTHF mit einer besonders niedrigen Farbzahl.

15

Wie umfangreiche Untersuchungen ergeben haben, sind für die Polymerisation von THF in technischem wirtschaftlichem Maßstab saure Katalysatoren geeignet, die allerdings die nachteilige Wirkung haben, daß Polymerivate mit gelb bis bräunlichen 20 Verfärbungen erhalten werden. Die Verfärbungen nehmen mit der Temperatur bei der Polymerisation und mit steigendem Umsatz zu.

So ist aus der PCT/WO 94/05719 ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofurandiesteren bekannt, bei dem die Polymerisation 25 des THF an säureaktiviertem Kaolin, Zeolithen oder amorphen Aluminiumsilikaten durchgeführt wird.

Die DE-A 19 513 493 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Poly-tetrahydrofurandiesteren durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von Carbonsäureanhydrid an einem säureaktivierte 30n Attapulgiten als Polymerisationskatalysator. Die mit den aus der PCT/WO 94/05719 und der DE-A 19 513 493 bekannten Katalysatoren erzielbaren Umsätze sind jedoch nur gering. Die DE-A 12 26 560 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Poly-35 tetrahydrofurandiesteren an sauren Montmorilloniten in Gegenwart von Acetanhydrid. Mit den sauren Montmorilloniten lassen sich zwar höhere Umsätze erzielen, die Farbzahl der Polymerivate ist jedoch entsprechend höher.

40 Die Reinheit des PTHF hängt auch von der Qualität des eingesetzten THF ab.

Die technische Qualität enthält geringe Mengen an Verunreinigungen in einer Konzentration von 10 bis 500 ppm. Die chemische 45 Natur dieser Verunreinigungen ist nicht in allen Einzelheiten bekannt. Obwohl dieses THF von sehr hoher Reinheit ist - es hat normalerweise einen Reinheitsgrad von 99,9 % - verursachen be-

reits Spuren an Verunreinigungen bei der Polymerisation die oben genannten Verfärbungen. Darüber hinaus beobachtet man gleichzeitig mit der Verfärbung eine veränderte Reaktionsfähigkeit bei der Herstellung von Polyester oder Polyurethanen aus den Polytetra-
5 methylenetherglykolen. Dies sind gravierende Mängel, denn Farbe und reproduzierbare Verarbeitung gehören zu den wichtigsten Eigenschaften eines Polymerisates, das technische Anwendung finden soll.

- 10 Es sind deshalb zahlreiche Verfahren für die Behandlung von technischem THF zum Zwecke der Qualitätsverbesserung vorgeschlagen worden. So wird z.B. in der DE-A-2 801 792 ein Verfahren beschrieben, bei dem man THF vor der Polymerisation mit Bleicherden behandelt. Man erhält dabei zwar Polymerisate mit verbesserter
15 Farbzahl, jedoch läßt sich diese Behandlungsmethode nicht in jedem Fall reproduzierbar auf jede verfügbare technische Qualität des THF anwenden.

- Weiterhin sind Verfahren bekannt, die der Entfärbung der an
20 sauren heterogenen Katalysatoren erhaltenen Polymerisate nach Abschluß der Polymerisation in einem gesonderten Entfärbungsverfahren dienen.

Nach den Angaben der EP-A 61 668 stellt man Polytetramethylether-
25 glykol oder -glykoldiester mit geringer Farbzahl dadurch her, daß man die durch kationische Polymerisation von THF erhaltenen Polymerisate in Gegenwart eines Hydrierkatalysators einer Behandlung mit Wasserstoff unterwirft. Verwendet man bei der Polymerisation eine THF-Qualität, wie sie der Markt anbietet, so ist man gezwungen,
30 die hydrierende Entfärbung bei sehr hohen Wasserstoffdrücken von z.B. 50 bis 300 bar durchzuführen.

Es bestand daher die Aufgabe, nach einem Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Copolymeren,
35 Diestern und Monoestern dieser Polymere zu suchen, mit dem einfach und wirtschaftlich Polymerisate und Copolymerisate des THF mit niedriger Farbzahl hergestellt werden können. Da die Wirtschaftlichkeit eines heterogenen katalysierten PTHF-Verfahrens entscheidend von der Produktivität des Katalysators abhängt, ist
40 es auch Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Katalysatoraktivität gegenüber den bekannten Katalysatoren bei gleichzeitig niedriger Farbzahl der Polymere zu steigern.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydro-
45 furan, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem

heterogenen Katalysator gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Katalysator Hectorit verwendet wird, das die bestehende Aufgabe löst.

5 Hectorit gehört zu den Tonen, insbesondere zur Klasse der Smectite. In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann natürlich vorkommender oder synthetischer Hectorit eingesetzt werden, wobei die Verwendung synthetischen Hectorits bevorzugt ist. Durch Ersatz der Hydroxylgruppen gegen Fluor werden Fluorhectorite erhalten,
10 die ebenfalls als synthetische Hectorite in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können. Synthetische Smectite werden z.B. in der GB-A 2 164 636 beschrieben und synthetische Hectorite werden beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Laponit®RD von der Firma Laporte, (Laponite Technical Bulletin L 104/90/A) ver-
15 trieben. Synthetische Hectorite können bedingt durch ihre Herstellung wechselnde Wassermengen enthalten. Durch Trocknung verlieren Hectorite das absorbierte Wasser. Durch die Kalzinierung wird auch Wasser durch Dehydroxylierung freigesetzt. Die erfindungsgemäß verwendeten Hectorite weisen bevorzugt einen
20 Alkal Gehalt von weniger als 1 Gew.-% Alkalimetallionen auf.

Vorzugsweise verwendet man im wesentlichen wasserfreie Hectorite, die man aus den handelsüblichen wasserhaltigen Hectoriten durch Trocknen bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, bevorzugt von 100°C
25 bis 150°C für 1 Stunde bis 20 Stunden bei Normaldruck erhält. Es kann jedoch ebenso bei reduziertem Druck und niedrigen Temperaturen getrocknet werden. Die getrockneten Hectorite können zusätzlich bei 150°C bis 600°C, bevorzugt bei 200°C bis 500°C für einen Zeitraum von 0,5 Stunden bis 12 Stunden, bevorzugt für 1 Stunde
30 bis 5 Stunden, kalziniert werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Hectorite werden bevorzugt durch Säurebehandlung, bevorzugt mit Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure, besonders bevorzugt Schwefelsäure und/oder Salzsäure, oder mit organischen Säuren wie Ameisensäure oder Zitronensäure vor ihrer Verwendung aktiviert.

Für die Säureaktivierung, die beispielsweise von Komadel et al.,
40 Clays and Clay Min. 44 (1996), 228 - 236 beschrieben wird, wird der Hectorit in Pulverform in der jeweiligen Säure suspendiert, wobei der Feststoffgehalt der Suspension zwischen 1 und 50 Gew.-% betragen kann. Unter Rühren wird die Suspension bei 30°C bis 120°C, bevorzugt 50°C bis 110°C 0,5 Stunden bis 24 Stunden, bevor-
45 zugt 1 Stunde bis 12 Stunden lang, umgesetzt. Anschließend wird der auf diese Weise säureaktivierte Hectorit abgetrennt, mit Was-

ser gewaschen und wie vorstehend beschrieben getrocknet und gegebenenfalls kalziniert.

Der Hectorit kann in Form von Pulver, beispielsweise bei der Durchführung des Verfahrens in Suspensionsfahrweise, oder zweckmäßigerweise als Formkörper, z.B. in Form von Zylindern, Kugeln, Ringen oder Splitt, insbesondere bei einer Festbettanordnung des Katalysators, welche bei Verwendung von z.B. Schlaufenreaktoren oder beim kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens bevorzugt ist, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Als Telogen, d.h. als Substanz, die den Kettenabbruch der Polymerisationsreaktion bewirkt, eignen sich bei der Herstellung von PTHF-Diestern Carbonsäureanhydride, die von C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren abgeleitet sind, beispielsweise Acetanhydrid, Propionsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid. Die bei Verwendung dieser Telogenen entstehenden PTHF-Diester lassen sich mit verschiedenen Verfahren in PTHF überführen (z.B. nach US 4 460 796).

Als Telogen zur Herstellung der PTHF-Monoester von Monocarbonsäuren dienen im allgemeinen C₁- bis C₂₀-Monocarbonsäuren, vorzugsweise C₁- bis C₈-Monocarbonsäuren, und besonders bevorzugt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

Als Telogen zur Herstellung von Copolymeren des THFs eignet sich 1,4-Butindiol. Das resultierende Copolymer läßt sich anschließend durch Hydrierung der Dreifachbindungen in PTHF umwandeln, zeigt aber auch als solches interessante Eigenschaften.

Andere Copolymerne von THF lassen sich durch die Verwendung von 1,2-Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Methyltetrahydrofuran oder Diolen wie Ethylenglykol oder 1,6-Hexandiol erhalten.

Bei Verwendung der Telogene Wasser und/oder 1,4-Butandiol erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF in einem Schritt. Gewünschtenfalls kann auch niedermolekulares, offenkettiges PTHF eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton als Telogen in die Polymerisationsreaktion zurückgeführt werden, wo es in höhermolekulares PTHF umgewandelt wird. Da 1,4-Butandiol und niedermolekulares PTHF zwei Hydroxygruppen haben, werden sie nicht nur als Telogen an den Kettenenden der PTHF-Kette, sondern auch in die PTHF-Kette als Monomer eingebaut.

- Das Telogen wird zweckmäßigerweise gelöst im THF der Polymerisation zugeführt. Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, lässt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder PTHF-Diesters steuern. Je mehr 5 Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder des betreffenden PTHF-Derivates. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 10000 gezielt hergestellt werden.
- 10 Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten von 500 bis 10000 Dalton, besonders bevorzugt von 650 bis 5000 Dalton hergestellt.
- 15 Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 25°C bis zur Siedetemperatur des THFs, durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation nicht kritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Poly- 20 merisationssystems gearbeitet wird. Ausnahmen hiervon bilden Copolymerisationen von THF mit den leichtflüchtigen 1,2-Alkylen-oxiden, die vorteilhafterweise unter Druck ausgeführt werden.

Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation 25 vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z.B. Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

- Besonders vorteilhaft ist die Ausführung der Polymerisation unter 30 einer Wasserstoffatmosphäre. Diese Ausführungsform bewirkt eine besonders niedrige Farbzahl der entstehenden Polymerisate. Der Wasserstoffpartialdruck kann dabei zwischen 0,1 und 50 bar gewählt werden. Durch Dotierung des Calcium-Montmorilloniten mit Übergangsmetallen der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems, 35 beispielsweise mit Ruthenium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kobalt, Palladium und/oder Platin, kann bei einer Durchführung der Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff die Farbzahl noch weiter verbessert werden.
- 40 Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel die kontinuierliche Betriebsweise bevorzugt wird.

Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise werden die Reaktanden 45 THF, das betreffende Telogen und/oder Comonomer und der Katalysator im allgemeinen in einem Rührkessel oder Schlaufenreaktor bei den angegebenen Temperaturen solange umgesetzt, bis der gewün-

schte Umsatz des THFs erreicht ist. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der zugesetzten Katalysatormenge 0,5 bis 40 Stunden, vorzugsweise 1 bis 30 Stunden, betragen. Die Katalysatoren werden zur Polymerisation im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 90 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 8 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten THFs, zugesetzt.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag im Falle der diskontinuierlichen Betriebsweise vom darin befindlichen Katalysator zweckmäßigerweise durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Der vom Katalysator befreite Polymerisationsaustrag wird im allgemeinen destillativ aufgearbeitet, wobei zweckmäßigsterweise nicht umgesetztes THF abdestilliert wird und dann 15 gewünschtenfalls niedermolekulare PTHF-Oligomere vom Polymerisat durch Destillation bei verminderter Druck abgetrennt werden.

Beispiele

20 Katalysatorherstellung

Katalysator A

80 g synthetischer Hectorit (Laponit®RD der Firma Laporte der ungefährten Zusammensetzung: $\text{Na}_{0,46}\text{Mg}_{5,46}\text{Li}_{0,46}\text{Si}_8(\text{OH})_4\text{O}_{20}\cdot\text{nH}_2\text{O}$) wurde 25 2 Stunden lang bei 400°C kalziniert.

Katalysator B

30 100 g synthetischer Hectorit (Laponit®RD der Firma Laporte) wurde in 4 l 1n H_2SO_4 bei 60°C 6 Stunden lang gerührt. Der säureaktivierte Hectorit wurde sodann abfiltriert, mit 5 l destilliertem Wasser gewaschen, bei 120°C 3 Stunden lang getrocknet und anschließend bei 200°C 7 Stunden lang kalziniert.

35

Katalysator C

Die Herstellung von Katalysator C erfolgte analog der Herstellung von Katalysator B, wobei jedoch die Säureaktivierung bei 100°C 40 durchgeführt wurde.

Vergleichskatalysator V1 (nach DE-A 1 226 560)

Vergleichskatalysator V1 war ein säureaktivierter Montmorillonit, 45 der von der Firma Südchemie unter der Handelsbezeichnung Tonsil® Optimum 210 FF vertrieben wird.

Vergleichskatalysator V2 (nach WO 94/05719)

600 g Kaolin (Kaolin TEC 2® der Firma Amberger Kaolinwerke) wurde
 1 Stunde bei Raumtemperatur in einer Lösung von 240 g Ammonium-
 5 chlorid in 2.160 g destilliertem Wasser gerührt. Das Kaolin wurde
 sodann abfiltriert, mit Wasser gewaschen, 18 Stunden lang bei
 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 650°C kalziniert. Abschließend
 wurde das erkaltete säureaktivierte Kaolin zu Pulver zermahlen.

10 Vergleichskatalysator V3 (nach DE-A 19 513 493)

650 g Attapulgit LVM (Floridin® der Firma Chemie-Mineralien AG,
 Bremen) wurde in einer Lösung von 8,2 g einer 36,5 %igen Salz-
 säure in 1.491,8 g Wasser 30 Minuten lang gerührt. Sodann wurde
 15 der säureaktivierte Attapulgit abdekantiert, mit Wasser
 gewaschen, 7 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei
 300°C kalziniert.

Diskontinuierliche THF-Polymerisation

20 In einem 500 ml Glaskolben wurden 10 g Katalysator in 182 g
 Tetrahydrofuran und 18 g Acetanhydrid suspendiert und 45 Minuten
 lang bei 50°C gerührt. Sodann wurde der Katalysator abfiltriert
 und die Farbzahl des Filtrats nach dem in DIN-Norm 53409 und
 25 ASTM-D-1209 beschriebenen Verfahren bestimmt. Anschließend wurde
 das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt und das erhaltene
 Polytetrahydrofurandiacetat wurde zur Umsatzbestimmung ausgewo-
 gen. Die bestimmten Farbzahlen und Umsätze sind der folgenden Ta-
 belle 1 zu entnehmen.

30

Tabelle 1

| Katalysator | Umsatz [Gew.-%] | Farbzahl Filtrat [APHA] |
|-------------|-----------------|-------------------------|
| A | 6,0 | 15 |
| B | 10,5 | 15 |
| C | 13,1 | 10 |
| V1 | 8,3 | 25 |
| V2 | 1,5 | 5 |
| V3 | 2,0 | 10 |

Das Ergebnis der durchgeföhrten Vergleichsversuche zeigt, daß mit
 den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren A, B und C niedri-
 45 gere Farbzahlen bei besseren Umsätzen erzielt werden als mit den
 Vergleichskatalysatoren V2 und V3. Weiterhin sind die mit den
 erfindungsgemäßen Katalysatoren A, B und C erhaltenen Farbzahlen

9

bei Umsätzen über 6 Gew.-% deutlich niedriger als mit dem Vergleichskatalysator V1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetra-
5 hydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser
Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in
Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an
einem heterogenen Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß
als Katalysator Hectorit verwendet wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß syn-
theticischer Hectorit verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
15 der Hectorit bei 200°C bis 500°C kalziniert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Hectorit durch eine Säurebehandlung akti-
viert wird.
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Telogen und/oder Comonomer Wasser,
1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, Polytetrahydrofuran mit
einem Molekulargewicht von 200 bis 700 Dalton, C₁- bis
25 C₂₀-Monocarbonsäuren, Carbonsäureanhydride aus C₂- bis
C₂₀-Monocarbonsäuren, 1,2-Alkylenoxide, 2-Methyltetrahydro-
furan, 3-Methyltetrahydrofuran, Diole oder Gemische dieser
Telogene und/oder Comonomere verwendet.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man als Telogen Acetanhydrid verwendet.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich-
net, daß man als Telogen Ameisensäure oder Essigsäure
35 verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Katalysator mit mindestens einem Übergangs-
metall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente
40 dotiert ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff
durchgeführt wird.
45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08G65/20 C08G65/10 B01J21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | DE 12 26 560 B (HOECHST AG.) cited in the application see claim 1; example 1 --- | 1-9 |
| A | EP 0 250 168 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 23 December 1987 see page 3, line 27 see page 5, line 5 - page 25 --- | 1-9 |
| A | US 4 235 751 A (PESCO THOMAS W DEL) 25 November 1980 see claim 1; examples 1,2 --- | 1-9 |
| A | US 5 262 562 A (HOLLINGSWORTH DONALD R ET AL) 16 November 1993 see claim 1 --- | 1-9 |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

2 February 1999

12/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | US 4 329 445 A (DEL PESCO THOMAS W) 11 May 1982 see claim 1; examples 1,2 ----- | 1-9 |

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 98/05331

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------------|------------------|
| DE 1226560 | B | BE | 674542 A | 30-06-1966 |
| | | CH | 454110 A | |
| | | FR | 1462054 A | 22-02-1967 |
| | | GB | 1128340 A | |
| | | NL | 6516827 A | 01-07-1966 |
| | | US | 3433829 A | 18-03-1969 |
| EP 0250168 | A | 23-12-1987 | AU 7441087 A | 24-12-1987 |
| | | | JP 63022043 A | 29-01-1988 |
| US 4235751 | A | 25-11-1980 | US 4329445 A | 11-05-1982 |
| US 5262562 | A | 16-11-1993 | NONE | |
| US 4329445 | A | 11-05-1982 | US 4235751 A | 25-11-1980 |

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08G65/20 C08G65/10 B01J21/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ² | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| A | DE 12 26 560 B (HOECHST AG.) in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiel 1 --- | 1-9 |
| A | EP 0 250 168 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 23. Dezember 1987 siehe Seite 3, Zeile 27 siehe Seite 5, Zeile 5 - Seite 25 --- | 1-9 |
| A | US 4 235 751 A (PESCO THOMAS W DEL) 25. November 1980 siehe Anspruch 1; Beispiele 1,2 --- | 1-9 |
| A | US 5 262 562 A (HOLLINGSWORTH DONALD R ET AL) 16. November 1993 siehe Anspruch 1 --- | 1-9 |
| | | -/- |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

³ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. Februar 1999

12/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| A | US 4 329 445 A (DEL PESCO THOMAS W) 11. Mai 1982 siehe Anspruch 1; Beispiele 1,2 ----- | 1-9 |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| DE 1226560 | B | BE | 674542 A | 30-06-1966 |
| | | CH | 454110 A | |
| | | FR | 1462054 A | 22-02-1967 |
| | | GB | 1128340 A | |
| | | NL | 6516827 A | 01-07-1966 |
| | | US | 3433829 A | 18-03-1969 |
| EP 0250168 | A | 23-12-1987 | AU 7441087 A | 24-12-1987 |
| | | | JP 63022043 A | 29-01-1988 |
| US 4235751 | A | 25-11-1980 | US 4329445 A | 11-05-1982 |
| US 5262562 | A | 16-11-1993 | KEINE | |
| US 4329445 | A | 11-05-1982 | US 4235751 A | 25-11-1980 |